

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ  
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

**Таблица 5**

**Результаты сравнительного анализа расчетных и экспериментальных характеристик фракционного состава**

Параметр	Образец 4			Образец 5			Образец 6		
Доля отгона, % об. при:	Эксп.	Расчет	Δ абс.	Эксп.	Расчет	Δ абс.	Эксп.	Расчет	Δ абс.
70 °С	36,54	51,17	14,63	36,43	44,27	7,84	37,03	45,96	8,94
100 °С	56,04	69,30	13,26	55,21	59,25	4,05	56,32	62,04	5,72
150 °С	83,52	95,08	11,56	82,50	74,61	7,89	85,33	79,63	5,70
T к.к., °С	207,45	192,16	15,29	204,10	212,23	8,13	207,15	209,60	2,45

Анализ погрешностей предлагаемой методики представлен в таблице 6.

**Таблица 6**

**Результаты анализа погрешностей предлагаемой методики**

Параметр	Среднее значение Δ абс.
Доля отгона, % об. при:	
70 °С	9,01
100 °С	6,07
150 °С	5,76
T к.к., °С	6,35

Анализ погрешностей показал, что значения погрешностей приемлемы для практического применения методики. Результатом проведенного исследования стало внедрение предложенной методики в программный комплекс «Compounding».

#### Литература

1. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/Пер. с англ. под ред. БИ Соколова. –3-е изд., перераб. и доп //Л.: Химия. – 1982. – Т. 592.

### **УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н<sub>2</sub>**

**Л.А. Лисовская**

Научный руководитель – доцент Е.В. Попок

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

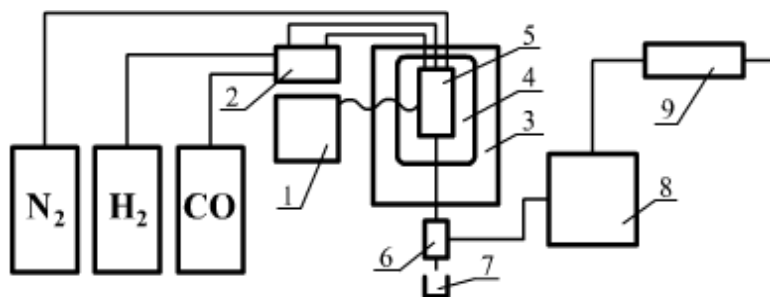
Постоянное ужесточение экологических требований в отношении нефтедобывающих предприятий обуславливает поиск и развитие технологий, позволяющих перерабатывать попутные нефтяные газы в ценные химические продукты и высококачественные топлива (Gas to liquid processes, GTL). Не менее важным вопросом в условиях поиска альтернативных источников энергии является переработка твердых горючих ископаемых и биомассы в жидкие топлива. Синтез Фишера-Тропша (синтез жидких углеводородов из смеси оксида углерода и водорода или иначе «синтез-газа») является второй стадией переработки альтернативных источников углеводородов (попутного газа, угля, биомассы и т.д.) при получении в получении топливных фракций. Данная стадия является важнейшей для всего процесса, так как определяет выход и состав образующихся углеводородов, а также необходимость и способ их облагораживания.

Чрезвычайно важным этапом проектирования установки GTL является подбор высокопроизводительной каталитической системы, позволяющей не только обеспечивать высокие степени конверсии исходных газов, но и необходимую селективность по целевым продуктам [1]. В качестве катализаторов в синтезе Фишера-Тропша нашли применение металлы VIII группы – железо, кобальт, никель, рутений [2].

Целью данной работы являлось изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа, полученных методом электрического взрыва проводника в среде оксида углерода, в синтезе жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Первоначально все порошки подвергались таблетированию под давлением 20 МПа с применением в качестве связующего вещества раствора поливинилового спирта 8 % масс. Время выдержки образцов под давлением составляло 20 секунд. Для исследования отбиралась фракция катализатора 0,5-1 мм.

Исследования проводились на каталитической установке, работающей при повышенном давлении, схема которой представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1. Схема каталитической установки: 1 – регулятор температуры, 2 – блок дозирования газов, 3 – термошкаф, 4 – рубашка реактора, 5 – реактор, 6 – сепаратор, 7 – приёмник, 8 – хроматографический комплекс, 9 – вытяжка.**

Объем загружаемого катализатора составлял 6 см<sup>3</sup>, суммарный расход реагентов – 300 мл/мин. Условия синтезов: давление 1,5 МПа, температурный интервал 220-250 °С, соотношение реагентов Н<sub>2</sub>: СО 2:1. Длительность каждого опыта составляла не менее 6 час с момента установления стационарного режима. Газообразные продукты синтеза анализировались непосредственно во время проведения опытов на хроматографическом комплексе «Кристалл 5000». Жидкие продукты синтеза подвергались анализу по ГОСТ Р 52714-2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».

После загрузки реактор катализатор просушивался при температуре 120 °С в среде азота для удаления химически несвязанной воды с поверхности активных центров катализатора. Опыты проводились в два этапа: на первом этапе проводился синтез жидких углеводородов с предварительным восстановлением катализатора в среде водорода в течение 6 часов при 300 °С.

Проводилась серия опытов без предварительного восстановления, после прогрева катализатора в токе азота при температуре 120 °С, начало синтеза контролировалось по составу газа, выходящего из реактора. Жидкие продукты синтеза начинали собираться в секции сбора жидкости вертикального сепаратора при температуре 250 °С, общая степень превращения оксида углерода в данном случае составляла не более 10 %. Дальнейшее увеличение температуры привело к увеличению общей степени конверсии, но при этом также произошло увеличение выхода побочных продуктов. Результаты описываемых опытов приведены в таблице 1.

**Таблица 1**

**Результаты опытов без восстановления катализатора**

Компонент	Концентрация, % об		
	T = 250 °С	T = 260 °С	T = 270 °С
Оксид углерода	30,1	28,0	24,9
Диоксид углерода	1,2	2,1	3,9
Метан	7,5	8,6	11,5
УВ C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	0,4	0,9	1,1
Выход жидкости в расчете на 1 м <sup>3</sup> переработанного синтез-газа, г			
	40,5	50,7	55,3

Качественный анализ углеводородной жидкости показал, что в смеси преобладают ароматические и изопарафиновые углеводороды, с количеством атомов углерода от 6 до 9. Состав смеси жидких углеводородов приведен в таблице 2.

**Таблица 2**

**Состав смеси жидких углеводородов синтеза**

Группа веществ	Парафины	Изопарафины	Ароматические УВ	Нафтыны	Олефины
Концентрация	17,7	25,7	27,2	18,4	10,8

Среди окисгенатов преобладают одноатомные спирты, суммарная концентрация которых с увеличением температуры до 270 °С уменьшается с 12 до 6 % об.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что в момент получения катализатора методом электрического взрыва проводника формируется активная фаза и активная поверхность, что позволяет использовать данные катализаторы без предварительного восстановления для синтеза жидких углеводородов из оксида углерода и водорода.

На втором этапе исследования проводилось восстановление образца катализатора при температуре 300 °С в токе водорода. Начало синтеза, как и в предыдущем случае контролировалось по составу газа, выходящего из реактора. Жидкие продукты синтеза начинали собираться в секции сбора жидкости вертикального сепаратора при значительно более низких температурах – 220-230 °С. Общей степени превращения СО порядка 10% удалось достичь уже при температуре 220 град С. Повышение температуры выше 240 °С не рассматривалось, так как в этом случае происходит резкое увеличение концентраций побочных газообразных продуктов синтеза – диоксида углерода и метана, что является нецелесообразным. Состав жидких продуктов синтеза приведен в таблице 4. В смеси преобладают ароматические углеводороды с количеством атомов углерода от 7 до 12 атомов. Состав окисгенатов не претерпел большого изменения: в смеси преобладают одноатомные спирты с суммарной концентрацией до 11 % об.

# СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Выход жидкости в расчете на 1 м<sup>3</sup> переработанного синтез-газа в данном случае незначительно уменьшился до 40,5 г.

Таблица 3

Состав жидких продуктов синтеза

Группа веществ	Парафины	Изопарафины	Ароматические УВ	Нафтенy	Олефины
Концентрация	14,1	21,5	44,5	14,3	4,7

Таким образом, предварительное восстановление ультрадисперсных железных катализаторов синтеза Фишера-Тропша позволяет не только снизить температурный режим синтеза, но и повлиять на качественный состав получаемых жидких продуктов. При этом, невысокие значения выхода жидкого продукта в расчете на 1 м<sup>3</sup> газа не позволяют использовать проточные установки синтеза, необходима обязательная организация рецикла непрореагировавшего газа.

## Литература

1. Хаджиев С. Н. и др. Образование спиртов в условиях синтеза Фишера-Тропша на наноразмерных железных катализаторах //Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – №. 4. – С. 270-275.
2. Мордкович В. З. и др. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера – Тропша. Исторический обзор //Катализ в промышленности. – 2015. – №. 5. – С. 23-45.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СИСТЕМ ОБЕССЕРИВАНИЯ ПОПУТНОГО ГАЗА НА ШЕЛЬФОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

А.Е. Литвинова

Научный руководитель – доцент Е.В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Основным способом промышленной утилизации попутного нефтяного газа небольших месторождений сернистой нефти является его использование для выработки электрической и тепловой энергии на газопоршневых или турбинных станциях для локального использования полученной энергии. Однако наличие в составе ПНГ сероводорода не позволяет применять его в качестве топливного газа большинства энергоустановок и значительно сокращает срок службы печей подогрева нефти и паровых котлов на промыслах. Поэтому для использования попутного нефтяного газа на технологические нужды месторождения предварительно из него должны быть удалены кислые газы [1].

Аминовая очистка является одним из наиболее часто используемых в нефтегазовой промышленности способов удаления кислых газов из природного газа. В качестве поглотительных растворов этаноламинов наибольшее распространение получили моноэтаноламин (МЕА) и диэтаноламин (ДЭА).

Объектом исследования является установка абсорбционной очистки попутного нефтяного газа шельфового месторождения, содержащего в своем составе 0,1 % мол. H<sub>2</sub>S и 0,77 % мол. CO<sub>2</sub> до остаточного содержания сероводорода в очищенном газе не более 10 ppm 28 % мас. раствором диэтаноламина.

Цель работы: моделирование установки аминовой очистки попутного нефтяного газа от кислых примесей в среде Aspen HYSYS с целью оптимизации технологических параметров работы блока аминовой очистки газа шельфового месторождения.

Расчетная схема процесса очистки попутного нефтяного газа от кислых примесей 28% мас. раствором ДЭА в среде Aspen HYSYS приведена на рисунке 1.

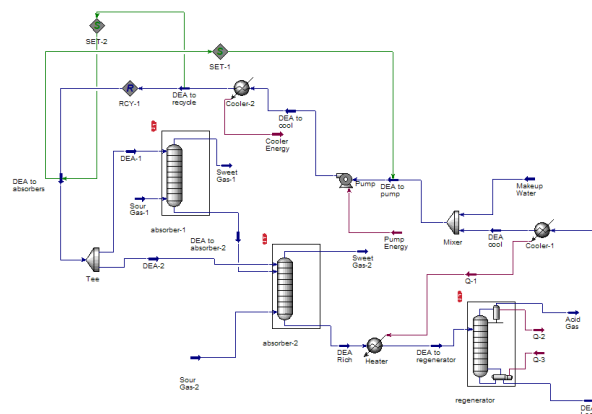


Рис. 1 Схема блока аминовой очистки попутного нефтяного газа шельфового месторождения в среде Aspen HYSYS